

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051695

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2002-208183

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 17.07.2002

(72)Inventor : ISHIBASHI DAISUKE

(54) INKJET INK AND INKJET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inkjet ink which gives an image excellent in fastness and does not blur even on plain paper; and an inkjet recording method using the same.

SOLUTION: This inkjet ink contains a water-soluble dye, water, and a water-soluble organic solvent, provided the water-soluble dye at least contains C.I. Food Black 1 and C.I. Food Black 2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51695

(P2004-51695A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

F1

C09D 11/00

B41M 5/00

B41J 3/04

E

101Y

テーマコード(参考)

2C056

2H086

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2002-208183 (P2002-208183)

(22) 出願日 平成14年7月17日(2002.7.17)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 石橋 大輔

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC02 FC06

2H086 BA56 BA59 BA62

4J039 AE07 BC07 BC09 BC12 BC13

BE06 BE12 CA03 CA06 EA35

EA47 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 画像の堅牢性に優れ、普通紙においてもにじみのないインクジェットインク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 水溶性染料、水、水溶性有機溶剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料として少なくともC. I. フードブラック1及びC. I. フードブラック2を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性染料、水、水溶性有機溶剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 及び C. I. フードブラック 2 を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 2】

C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を 1 : 5 ~ 1 : 1 の質量比率で含有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を 1 : 3 ~ 1 : 4 の質量比率で含有することを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェットインク。

10

【請求項 4】

1, 2-アルカンジオールを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

ジエチレングリコールのアルキルエーテル、トリエチレングリコールのアルキルエーテル、テトラエチレングリコールのアルキルエーテル、プロピレングリコールのアルキルエーテル、ジプロピレングリコールのアルキルエーテル及びトリプロピレングリコールのアルキルエーテルから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

20

【請求項 6】

分岐 2 価アルコールを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

炭素数 1 ~ 3 の 1 価アルコールを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 8】

アセチレンジオール又はアセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 9】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

30

【請求項 10】

普通紙にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 11】

水溶性バインダーを含有するインク受容層を有する記録媒体にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

40

【請求項 12】

インク受容層が多孔質構造を有することを特徴とする請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 13】

記録がオンデマンド方式で行われることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 14】

電気・機械変換方式によりインクを吐出して記録を行うことを特徴とする請求項 13 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 15】

50

電気・熱変換方式によりインクを吐出して記録を行うことを特徴とする請求項 1 3 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェットインク及び記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェットインクは、その使用される記録方式に適合すること、高い記録画像濃度を有し色調が良好であること、耐光性や耐水性といった色画像堅牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録後にじまないこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性や引火性といった安全性に問題がないこと、安価であること等が要求され、このような観点から、種々のインクジェットインク及び記録方法が提案、検討されてきているが、要求の多くを同時に満足するようなインクジェットインクはきわめて限られている。

【0003】

着色剤の染料としては従来から多くの染料が広く検討されてきた。しかしながら、耐光堅牢性、オゾンガスのような耐酸化性ガス堅牢性といった画像堅牢性、色相等に問題を有している。

【0004】

また、インクジェット専用紙では問題にはならないが、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙では、画像の輪郭に不規則なにじみが発生することが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像の堅牢性に優れ、普通紙においてもにじみのないインクジェットインク、特に主な対象としてはブラック色のインクジェットインク及び記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0007】

1. 水溶性染料、水、水溶性有機溶剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 及び C. I. フードブラック 2 を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0008】

2. C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を 1 : 5 ~ 1 : 1 の質量比率で含有することを特徴とする前記 1 に記載のインクジェットインク。

【0009】

3. C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を 1 : 3 ~ 1 : 4 の質量比率で含有することを特徴とする前記 2 に記載のインクジェットインク。

【0010】

4. 1, 2-アルカンジオールを含有することを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【0011】

5. ジエチレングリコールのアルキルエーテル、トリエチレングリコールのアルキルエーテル、テトラエチレングリコールのアルキルエーテル、プロピレングリコールのアルキルエーテル、ジプロピレングリコールのアルキルエーテル及びトリプロピレングリコールのアルキルエーテルから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【0012】

6. 分岐 2 価アルコールを含有することを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の

10

20

30

40

50

インクジェットインク。

【0013】

7. 炭素数1～3の1価アルコールを含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0014】

8. アセチレンジオール又はアセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0015】

9. ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

10

【0016】

10. 普通紙にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが前記1～9のいずれか1項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0017】

11. 水溶性バインダーを含有するインク受容層を有する記録媒体にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが前記1～9のいずれか1項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0018】

12. インク受容層が多孔質構造を有することを特徴とする前記11に記載のインクジェット記録方法。

20

【0019】

13. 記録がオンデマンド方式で行われることを特徴とする前記10～12のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0020】

14. 電気・機械変換方式によりインクを吐出して記録を行うことを特徴とする前記13に記載のインクジェット記録方法。

【0021】

15. 電気・熱変換方式によりインクを吐出して記録を行うことを特徴とする前記13に記載のインクジェット記録方法。

30

【0022】

本発明を更に詳しく説明する。本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料、水、水溶性有機溶剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料に少なくともC. 1. フードブラック1及びC. 1. フードブラック2を含有したインクジェットインクは、色相、耐光性、オゾン耐性に優れていることを見出した。

【0023】

C. 1. フードブラック1はその対塩としては、例えばアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム、リチウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム等）、アルキルアミン（例えば、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等）の4級塩、アルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルアミノエタノールアミン、エチルアミノエタノール等）の4級塩、アンモニウムイオン等が挙げられる。

40

【0024】

C. 1. フードブラック2はその対塩としては、例えばアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム、リチウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム等）、アルキルアミン（例えば、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等）の4級塩、アルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルアミノエタノールアミン、エチルアミノエタノール等）の4級塩、アンモニウムイオン等が挙げられる。

【0025】

50

C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 は 1 : 1 ~ 1 : 5 の比率で用いることが、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、1 : 3 ~ 1 : 4 の比率で用いることがより好ましい。

【0026】

また、本発明者は、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を含有し、水溶性有機溶剤として 1, 2-アルカンジオールを含有することで画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、さらにコピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。

【0027】

1, 2-アルカンジオールとしては炭素数 4 以上が好ましく、1, 2-ヘキサジオール又は 1, 2-ペンタンジオールがより好ましい。

【0028】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を含有し、水溶性有機溶剤としてジエチレングリコールのアルキルエーテル、トリエチレングリコールのアルキルエーテル、テトラエチレングリコールのアルキルエーテル、プロピレングリコールのアルキルエーテル、ジプロピレングリコールのアルキルエーテル及びトリプロピレングリコールのアルキルエーテルを含有することで、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、コピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。

【0029】

ジエチレングリコールのアルキルエーテル、トリエチレングリコールのアルキルエーテル、テトラエチレングリコールのアルキルエーテル、プロピレングリコールのアルキルエーテル、ジプロピレングリコールのアルキルエーテル及びトリプロピレングリコールのアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができ、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

【0030】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を含有し、水溶性有機溶剤として分岐 2 価アルコールを含有することで、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、さらにコピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。

【0031】

分岐 2 価アルコールとしては、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールが好ましい。

【0032】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくとも C. I. フードブラック 1 と C. I. フードブラック 2 を含有し、水溶性有機溶剤として炭素数 1 ~ 3 のアルコールを含有することで、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、さらにコピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。

【0033】

炭素数1～3の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好ましく、2-プロパノールがより好ましい。

【0034】

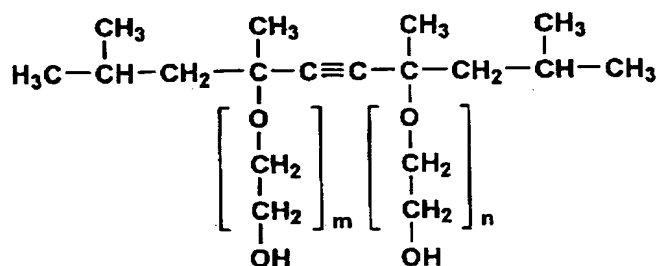
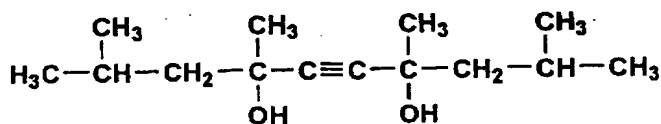
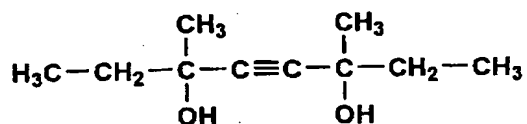
また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくともC. I. フードブラック1とC. I. フードブラック2を含有し、アセチレンジオール及びそのエチレンオキサイド付加物を含有することで、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、さらにコピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。

【0035】

アセチレンジオールまたはそのエチレンオキサイド付加物としては以下の化学式で表される化合物が好ましい。 10

【0036】

【化1】



【0037】

式中、m及びnは整数を表す。

アセチレンジオール又はそのエチレンオキサイド付加物としては、Air Products製サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485等が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。 40

【0038】

アセチレンジオール又はそのエチレンオキサイド付加物の含有量としては、0.01～5質量%が好ましい。

【0039】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水溶性染料として少なくともC. I. フードブラック1とC. I. フードブラック2を含有し、ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することで、画像の色相、耐光性、オゾン耐性に優れ、さらにコピー紙等の普通紙においてもにじみのない画像を形成できることを見出した。 50

【0040】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物としては下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0041】

【化2】

一般式(1)



10

【0042】

式中、 x 、 y 、 z は整数を表す。 y は12～60の整数、 $x+z$ は5～25の整数が好ましい。

【0043】

一般式(1)で表される化合物としては、旭電化株式会社製アデカブルロニックL61、アデカブルロニックL62、アデカブルロニックL63、アデカブルロニックL64、アデカブルロニックL42、アデカブルロニックL43、アデカブルロニックL44、アデカブルロニックL31、アデカブルロニックL34等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0044】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物の含有量としては、0.01～5質量%が好ましい。

【0045】

本発明のインクジェットインクに用いる水溶性有機溶媒としては、前記水溶性有機溶剤の他に、例えば、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 N -メチルジエタノールアミン、 N -エチルジエタノールアミン、モルホリン、 N -エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、 N 、 N -ジメチルホルムアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

30

40

【0046】

本発明のインクジェットインクにおいて、さらに他の水溶性染料を併用していてもよく、例えば、アゾ染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料等を挙げることができる。水溶性染料の具体的化合物を以下に示す。ただし、これら例示した化合物に限定されるものではない。

【0047】

C. 1. アシッドイエロー

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、

50

59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、
118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、
158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、
219、220、230、232、235、241、242、246

C. I. アシッドオレンジ

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、8
9、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、
149、152、156、162、166、168

C. I. アシッドレッド

1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、80、81 10
、82、83、88、97、106、111、114、118、119、127、131
、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217
、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265
、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336
、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415

C. I. アシッドバイオレット

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、1
02、109、126

C. I. アシッドブルー

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、92、1 20
03、104、112、113、114、120、127、128、129、138、1
40、142、156、158、171、182、185、193、199、201、2
03、204、205、207、209、220、221、224、225、229、2
30、239、249、258、260、264、278、279、280、284、2
90、296、298、300、317、324、333、335、338、342、3
50

C. I. アシッドグリーン

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84
、104、108、109

C. I. アシッドブラウン

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、2
82、283、289、294、297、298、301、355、357、413

C. I. アシッドブラック

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、109、11
2、119、132、140、155、172、187、188、194、207、22
2

C. I. ダイレクトイエロー

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、79、86、
87、98、105、106、130、132、137、142、147、153

C. I. ダイレクトオレンジ

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118

C. I. ダイレクトレッド

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83、84、8
9、95、212、224、225、226、227、239、242、243、254

C. I. ダイレクトバイオレット

9、35、51、66、94、95

C. I. ダイレクトブルー

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、
160、168、189、192、193、199、200、201、202、203、
218、225、229、237、244、248、251、270、273、274、 50

290、291

C. I. ダイレクトグリーン

26、28、59、80、85

C. I. ダイレクトブラウン

44、106、115、195、209、210、222、223

C. I. ダイレクトブラック

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、132、146、154、159、169

C. I. ベイシックイエロー

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、41、45、51、63、67、70、73、91 10

C. I. ベイシックオレンジ

2、21、22

C. I. ベイシックレッド

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、36、39、46、51、52、69、70、73、82、109

C. I. ベイシックバイオレット

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39

C. I. ベイシックブルー

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、69、75 20
、77、92、100、105、117、124、129、147、151

C. I. ベイシックグリーン

1、4

C. I. ベイシックブラウン

1

C. I. リアクティブイエロー

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、111、125、135、136、137、142、143、145、151、160、161、165、167、168、175、176 30

C. I. リアクティブオレンジ

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、67、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、107

C. I. リアクティブレッド

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、43、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、112、113、114、116、120、123、124、128、130、136、141、147、158、159、171、174、180、183、184、187、190、193、194、195、198、218、220、222、223、228、235 40

C. I. リアクティブバイオレット

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38

C. I. リアクティブブルー

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、214、220、221、222、231、235、236

C. I. リアクティブグリーン

50

8、12、15、19、21

C. I. リアクティブブラウン

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46

C. I. リアクティブブラック

5、8、13、14、31、34、39

本発明のインクジェットインクにおいて、さらに顔料を併用していてもよく、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料や、塩基性染料レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキ、無機顔料等が挙げられる。顔料の具体的化合物を以下に示す。ただし、これら例示した化合物に限定されるものではない。 10

【0048】

C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7、カーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7、ケッチェンブラックEC、デンカブラックHS-100、アセチレンブラック等）等が挙げられる。 20

【0049】

本発明のインクジェットインクは、その表面張力を制御するためにさらに界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系のものが使用され、代表的には、アニオン系の界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等、カチオン系の界面活性剤としては、アミン塩、テトラアルキル4級アンモニウム塩、トリアルキル4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩等、ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。 30 40

【0050】

これら界面活性剤の添加量は記録液中に含まれる染料、水溶性有機溶剤、その他添加剤の種類、量により決まるが、インク全質量に対して0.01～5質量%の範囲が好ましい。

【0051】

さらに、本発明のインクジェットインクには、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジへの適合性、保存安定性、その他諸特性向上を目的として、それぞれの目的に適合する、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、防錆剤、pH調整剤、染料溶解助剤、消泡剤、金属キレート剤等を添加することもできる。 50

【0052】

防腐剤、防かび剤の好ましい具体例としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンズイソチアゾリジン-3-オン（アビシア社のプロキセルCRL、プロキセルBD、プロキセルGXL、プロキセルTN、プロキセルXL-2等）、4-クロロ-3-メチルフェノール（バイエル社のプリベントールCMK等）が挙げられる。

【0053】

pH調整剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン類及びそれらの変性物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等の無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウム等）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等の炭酸塩類その他りん酸塩等が挙げられる。

【0054】

染料溶解助剤の例としては、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素等の尿素類が挙げられる。

【0055】

本発明に用いられる記録媒体としては、普通紙として一般に使用されるコピー用紙等に代表される事務用紙だけでなく、より高画質な画像を得るためには支持体の上に記録液受容層が塗布された記録体を用いることが好ましい。

【0056】

本発明に用いられる記録媒体のインク受容層は空隙を有する空隙型受容層と空隙を有しないいわゆる膨潤型受容層が含まれる。膨潤型受容層の場合はインク受容層は吸水性樹脂からなり、吸水性樹脂はインク溶媒と染料を樹脂の分子の間に取り込んで吸収する。このようなインク受容層は画像の褪色に対しては染料が空気に直接ふれないため、空隙型より有利である点で好ましい。

【0057】

吸水性樹脂とは、例えば、ポリビニルアルコール、ガゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラル等の水溶性ポリマーのバインダーが挙げられる。これらの水溶性ポリマーは、2種以上併用することも可能である。本発明で好ましく用いられる水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコールである。

【0058】

インク受容層は水溶性バインダーのほかに硬膜剤、界面活性剤を含有することが好ましい。またブロッキング防止のため、マット剤等のフィラーを空隙を生じない程度に添加することができる。

【0059】

本発明に用いられる記録媒体の空隙型インク受容層は、主に微粒子と水溶性バインダーから形成されるのが好ましい。

【0060】

本発明で用いることのできる微粒子としては、無機微粒子や有機微粒子を用いることができるが、特に、高光沢で、かつ高発色濃度が得られ、さらに微粒子が容易に得やすいことから無機微粒子が好ましい。そのような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を

挙げることができる。上記微粒子は、一次粒子のまま用いても、また、二次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

【0061】

本発明においては、インクジェット記録媒体で高品位なプリントを得る観点から、無機微粒子として、アルミナ、擬ベーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましい。

【0062】

このうち、擬ベーマイトのアルミナ水和物は高湿度環境下でのプリント画像の滲み防止の点で好ましい。この擬ベーマイトの代表例としては特開平7-89221号公報の実施例に記載されたアルミナ水和物Aが挙げられる。このアルミナ水和物Aは、まず米国特許明細第4,242,271号に記載された方法でアルミニウムアルコキサイドを製造し、米国特許明細第4,202,870号に記載された方法で前記アルミニウムアルコキサイドを加水分解して、オープンで30℃、2時間熟成してアルミナのコロイダルゾルが得られる。このアルミナ水和物Aは無定形で、平板状であって、BET比表面積76g/m、BET細孔容積0.57ml/gである。

【0063】

このような擬ベーマイトが高いインク受容性を有する理由は、その細孔半径と細孔径分布が、インク受容に非常に適した範囲にあるという事実にあると考えられる。擬ベーマイトの細孔分布は、2つ以上の極大を有する。比較的大きい細孔で、インク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。擬ベーマイトの細孔径分布の極大の一つは細孔半径10nm以下が好ましく、より好ましくは1~6nmである。他の極大は細孔半径10~20nmの範囲が好ましい。

【0064】

そして、本発明において前記無機微粒子の中で最も好ましいのは、気相法で合成された微粒子シリカである。カラーブリード、光沢、画像濃度及びコストの点で好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がA1で修飾されたものであっても良い。表面がA1で修飾された気相法シリカのA1含有率は、シリカに対して質量比で0.05~5%のものが好ましい。

【0065】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が1μm以下であることが好ましい。1μm以下であれば、光沢性や発色性がより良好であり、そのため、特に、0.2μm以下が好ましく、0.1μm以下が最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から、概ね0.003μm以上、特に0.005μm以上が好ましい。

【0066】

上記無機微粒子の平均粒径は、空隙型インク受容層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0067】

また、微粒子の分散度は、光沢性や発色性の観点から0.5以下が好ましい。0.5以下であれば、光沢やプリント時の発色性がより良好である。特に、0.3以下が好ましい。ここで、微粒子の分散度とは、上記平均粒径を求めるのと同様に電子顕微鏡で空隙型インク受容層の微粒子を観察し、その粒径に標準偏差を平均粒径で割った値で表す。

【0068】

上記微粒子は、一次粒子のままで、あるいは二次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜中に存在していても良いが、上記の平均粒径は電子顕微鏡で観察したときに空隙型インク受容層中で独立の粒子を形成しているものの粒径を言う。

【0069】

上記微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5~40質量%であり、特に7~30質量

%が好ましい。

【0070】

空隙型インク受容層に含有される水溶性バインダーとしては、上述したように、ポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールは無機微粒子との相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持力が特に高く、更に、吸湿性の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

10

【0071】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1000～5000のものが好ましく用いられる。ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0072】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

20

【0073】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー(メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0074】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは、0.2～5モル%である。

30

【0075】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなどの2種類以上を併用することもできる。特に、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを使用する場合は、予め、無機微粒子分散液に重合度が1000以下のポリビニルアルコールを無機微粒子に対して0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%添加してから、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを添加すると、著しい粘度上昇が無く好ましい。

【0076】

空隙型インク受容層の水溶性バインダーに対する微粒子の比率は、質量比で2～20倍であることが好ましい。質量比が2倍未満である場合には、空隙型インク受容層の空隙率が低下し、十分な空隙容量が得にくくなるだけでなく、過剰の水溶性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぎ、インク吸収速度を低下させる要因となる。一方、この比率が20倍を越える場合には、空隙型インク受容層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じやすくなり好ましくない。特に好ましい水溶性バインダーに対する微粒子の比率は、2.5～12倍、最も好ましくは3～10倍である。

40

【0077】

上記の気相法シリカを用いた空隙型インク受容層において、ジルコニウム原子やアルミニウム原子を分子内に含む化合物を添加すると、カラーブリードや滲みが向上する点で好ましい。

【0078】

50

本発明で用いる記録媒体に用いることのできるジルコニウム原子を分子内に有する化合物としては、酸化ジルコニウム、二フッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えば、カリウム塩等）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、リチウム塩等）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、塩酸化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水和物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセテート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトネート）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトネート）クロロジルコニウム等が挙げられる。

【0079】

これらの化合物の中でも、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニルが最も好ましい。

【0080】

本発明で用いることのできる分子内にアルミニウム原子を含む化合物としては、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えば、カリウム塩）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（例えば、ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩等）、臭化アルミニウム、テトラプロモアルミン酸塩（例えば、カリウム塩等）、ヨウ化カリウム、アルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等）、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、燐酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、燐酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸珪酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセトネート）等を挙げることができる。

【0081】

これらの中でも、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムが好ましく、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムが最も好ましい。

【0082】

前記化合物は、インクジェット記録用紙 1 m^2 当り、通常 $0.05 \sim 25\text{ mmol}$ 、好ましくは $0.25 \sim 10\text{ mmol}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 5\text{ mmol}$ の範囲で用いられる。

【0083】

シリカを用いた空隙型インク受容層において、シランカップリング剤を添加するとカラーブリードを低減する効果があり好ましい。

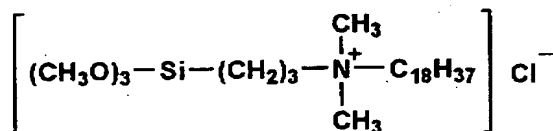
【0084】

シランカップリング剤としては、第四級アンモニウム塩とジ又はトリアルコキシシラニル基とを有する化合物が好ましい。好ましいシランカップリング剤の例としては、(イ) 3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ロ) N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、(ハ) 3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド及び(ニ)イミダゾール基を有するシランカップリング剤等を挙げることができる。これらの化学式を下記に示す。

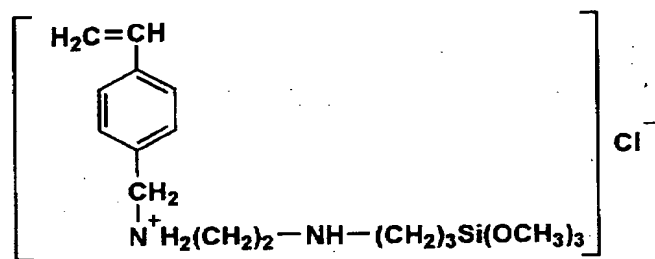
【0085】

【化3】

(イ)



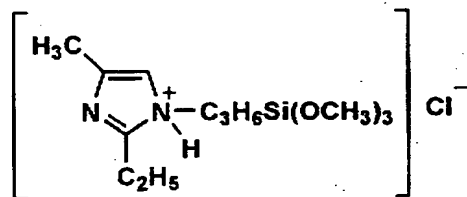
(ロ)



(ハ)



(ニ)



【0086】

上記シランカップリング剤の硬化は、複数のアルコキシシラニル基が水（空気中の水分で可能）の存在下にシラノール基に変化し、シランカップリング剤同士が、（好ましくは加熱により）シラノール基間の縮合反応により結合して、架橋構造を形成することにより行われる。

【0087】

これらのカチオン性物質は、透明多孔質層塗布液に添加するとシリカ等の無機微粒子の表面のアニオン電荷と相互作用して凝集を生じる可能性があるが、架橋剤塗布液中に含有さ

10

20

30

40

50

せる場合、その問題がなく、有効量を添加して透明多孔質層の膜質の向上に効果をあげることができる。カチオン性物質の添加量としては、 $0.01 \sim 3.6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 程度であることがさらに好ましい。

【0088】

本発明に用いることのできる記録媒体に用いられる支持体としては、吸水性支持体（例えば、紙等）や非吸収性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体が好ましい。

【0089】

吸水性支持体では、単に高品位なプリントが得にくだけでなく、オーバーコートした各添加剤成分が、塗布後に紙中に拡散して、添加剤本来の効果を損なう結果となる。

10

【0090】

好ましく用いられる非吸収性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセテート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明又は不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRCペーパー等が用いられる。

【0091】

上記空隙型インク受容層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（カチオン、ノニオン、アニオン、両性）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶剤、高沸点有機溶剤、ラテックスエマルジョン、褪色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン性媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

20

【0092】

カチオン性媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、長期保存での変色や耐光性の劣化が少ないことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

【0093】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得られる。

30

【0094】

また、水溶性バインダーの架橋剤を含有させることも特に好ましい。架橋剤により、空隙型インク受容層の耐水性が改善され、また、インクジェット記録時に水溶性バインダーの膨潤が抑制されるためにインク吸収速度が向上する。

【0095】

架橋剤としては、従来公知の架橋剤を使用することができ、無機系架橋剤（例えば、クロム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ホウ酸類等）や有機系架橋剤（例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、N-メチロール系架橋剤、アクリロイル系架橋剤、ビニルスルホン系架橋剤、活性ハロゲン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、エチレンイミノ系架橋剤等）等を使用することができる。

40

【0096】

これらの架橋剤は、水溶性バインダーに対して、概ね1～50質量%であり、好ましくは2～40質量%である。

【0097】

水溶性バインダーがポリビニルアルコール類であり、微粒子がシリカである場合、架橋剤としては、ホウ酸類やジルコニウム化合物等の無機系架橋剤及びエポキシ系架橋剤が、特に好ましい。

【0098】

50

本発明に用いることができる記録媒体の作製において用いることのできる塗布方法は、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0099】

本発明に用いることができる記録媒体の空隙型インク受容層は、単層であっても多層であっても良く、多層構成の場合には、全ての層を同時に塗布することが、製造コスト低減の観点から好ましい。

【0100】

本発明のインクジェット記録方法は、電気・機械変換方式によりインクを吐出することで記録を行うことが好ましい。電気・機械変換方式には、例えば圧電素子を用いた電気・機械変換方式が挙げられる。圧電素子としては例えば、ピエゾ素子が挙げられる。

【0101】

本発明のインクジェット記録方法は、電気・熱変換方式によりインクを吐出することで記録を行うことが好ましい。電気・熱変換方式には、例えば、発熱素子を用いた電気・熱変換方式が挙げられる。

【0102】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0103】

実施例1

記録媒体1の作製

〔シリカ分散液D1、D2の調製〕

予め均一に分散されている1次粒子の平均粒径が約0.012 μ mの気相法シリカ（日本アエロジル社製：A200）を25%、水溶性蛍光増白剤UVITEXNFW L1QUID（チバスペシャリティケミカルズ社製）を0.3%含むシリカ分散液B1（pH=2.3、エタノール1質量%含有）の400Lを、カチオン性ポリマーP-1を12%、*n*-プロパノールを1.0%及びエタノールを2%含有する水溶液C1（pH=2.5、サンノブコ社製の消泡剤SN381を2g含有）の110Lに、室温で3000rpmで攪拌しながら添加した。次いで、ホウ酸とホウ砂の1：1質量比の混合水溶液A1（各々3%の濃度）の54Lを攪拌しながら徐々に添加した。

【0104】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、3000N/cm²の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D1を得た。

【0105】

一方、上記シリカ分散液B1の400Lを、カチオン性ポリマーP-2を12%、*n*-プロパノール1.0%及びエタノールを2%含有する水溶液C2（pH=2.5）の120Lに、室温で3000rpmで攪拌しながら添加し、次いで、上記混合水溶液A1の52Lを攪拌しながら徐々に添加した。

【0106】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで3000N/cm²の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D2を得た。

【0107】

上記シリカ分散液D1、D2を、30 μ mの濾過精度を有するアドバンテック東洋社製のT.CP-30タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

【0108】

〔オイル分散液の調製〕

ジイソデシルフタレート20kgを酸化防止剤（AO-1）20kgとを45kgの酢酸

10

20

30

40

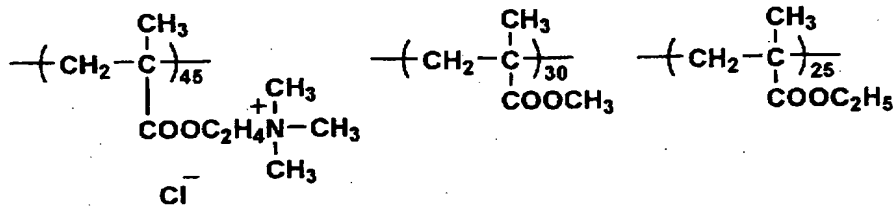
50

エチルに加熱溶解し、酸処理ゼラチン 8 kg、カチオン性ポリマー P-1 を 2.9 kg 及びサポニン 10.5 kg とを含有するゼラチン水溶液 210 L と 55℃ で混合し、高圧ホモジナイザーで乳化分散した後、全量を純水で 300 L に仕上げて、オイル分散液を調製した。

【0109】

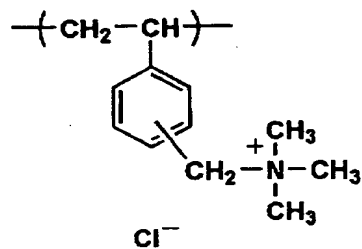
【化4】

カチオン性ポリマーP-1



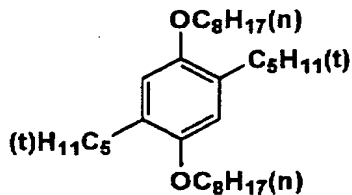
10

カチオン性ポリマーP-2



20

酸化防止剤(AO-1)



30

【0110】

〔塗布液の調製〕

上記調製した各分散液を使用して、以下に記載の各添加剤を順次混合して、塗布液を調製した。なお、各添加量は塗布液 1 L 当りの量で表示した。

【0111】

(第1層用塗布液：最下層)

シリカ分散液 D 1	580 ml
ポリビニルアルコール (クラレ社製：PVA 203) 10% 水溶液	5 ml
ポリビニルアルコール (平均重合度：3800 ケン化度 88%) 6.5% 水溶液	290 ml
オイル分散液	30 ml

50

ラテックス分散液（昭和高分子社製 A E 8 0 3）	4 2 m l	
エタノール	8 . 5 m l	
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる		
（第 2 層用塗布液）		
シリカ分散液 D 1	6 0 0 m l	
ポリビニルアルコール（クラレ社製：P V A 2 0 3）1 0 % 水溶液	5 m l	
ポリビニルアルコール（平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %）6 . 5 % 水溶液	2 7 0 m l	
オイル分散液	2 0 m l	
ラテックス分散液（昭和高分子社製：A E 8 0 3）	2 2 m l	10
エタノール	8 m l	
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。		

【 0 1 1 2 】

（第 3 層用塗布液）

シリカ分散液 D 2	6 3 0 m l	
ポリビニルアルコール（クラレ社製：P V A 2 0 3）1 0 % 水溶液	5 m l	
ポリビニルアルコール（平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %）6 . 5 % 水溶液	2 7 0 m l	
オイル分散液	1 0 m l	
ラテックス分散液（昭和高分子社製 A E 8 0 3）	5 m l	20
エタノール	3 m l	
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。		

【 0 1 1 3 】

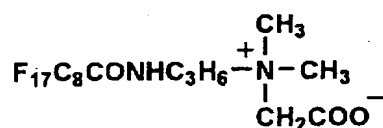
（第 4 層用塗布液）

シリカ分散液 D 2	6 6 0 m l	
ポリビニルアルコール（クラレ社製：P V A 2 0 3）1 0 % 水溶液	5 m l	
ポリビニルアルコール（平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %）6 . 5 % 水溶液	2 5 0 m l	
ベタイン型界面活性剤－1 の 4 % 水溶液	3 m l	
サポニンの 2 5 % 水溶液	3 m l	30
エタノール	3 m l	
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。		

【 0 1 1 4 】

【化 5】

ベタイン型界面活性剤－1



40

【 0 1 1 5 】

上記の様にして調製した各塗布液を、20 μm の濾過精度を持つアドバンテック東洋社製の T C P D - 3 0 フィルターで濾過した後、T C P D - 1 0 フィルターで濾過した。

【 0 1 1 6 】

〔記録媒体の塗布〕

次に、上記の各塗布液を下記に記載の湿潤膜厚となるよう、40℃で両面にポリエチレン

50

を被覆した紙支持体上に、スライドホッパー型コーターを用いて4層同時塗布した。

【0117】

〈湿潤膜厚〉

第1層：42 μm

第2層：39 μm

第3層：44 μm

第4層：38 μm

なお、上記紙支持体は、幅が1.5m、長さが4000mのロール状に巻かれた下記の支持体を用いた。

【0118】

使用した紙支持体は、含水率が8%で、坪量が170gの写真用原紙表面を、アナターゼ型酸化チタンを6%含有するポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し熔融塗布し、裏面には厚さ40 μm のポリエチレンを押し出し熔融塗布した。表面側は、コロナ放電した後、ポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA235）を記録媒体1 m^2 当り0.05gになるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電加工した後、Tgが約80℃のスチレン・アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約0.4g、帯電防止剤（カチオン性ポリマー）0.1g及び約2 μm のシリカ0.1gをマット剤として含有するバック層を塗布した。

【0119】

インク受容層用塗布液の塗布後の乾燥は、5℃に保った冷却ゾーンを15秒間通過させて膜面の温度を13℃にまで低下させたあと、複数設けた乾燥ゾーンの温度を適宜設定して乾燥を行った後、ロール状に巻き取って記録媒体1を得た。

【0120】

記録媒体2の作製

記録媒体1の作製において、第4層用塗布液の代わりに、第4層用塗布液を純水で仕上げる前に更に13.1mmolの酢酸ジルコニル（分子量215）の20%水溶液を徐々に添加し、0.01mmolの硝酸ジルコニルの水溶液を添加し、最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液を用いた以外は、記録媒体1の作製と同様にして記録媒体2を作製した。

【0121】

記録媒体3の作製

記録媒体1の作製において、第4層用塗布液の代わりに、第4層用塗布液を純水で仕上げる前に塩基性ポリ水酸化アルミニウム（理研グリーン株製のピュラケムWT）3gを加え、最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えた塗布液を用いた以外は記録媒体1の作製と同様にして記録媒体3を作製した。

【0122】

記録媒体4の作製

記録媒体1のインク受容層表面に下記オーバーコート液20 g/m^2 を塗布後、乾燥して記録媒体4を作製した。

【0123】

（オーバーコート液）

ホウ砂1部に水97.8部、界面活性剤（大日本インク化学工業製、F-14.4D）0.2部及びカチオン性シランカップリング剤として信越化学工業製POLON-MF-50の1部を添加、攪拌しオーバーコート液を得た。

【0124】

インク1～12の作製

下記成分を混合、十分に攪拌した後、細孔径0.45 μm メンブランフィルターを用いて濾過してインク1を作製した。

C. 1. フードブラック 1

1. 0質量%

C. 1. フードブラック 2

3. 5質量%

10

20

30

40

50

エチレングリコール	20.0質量%
グリセリン	5.0質量%
1,2-ヘキサンジオール	10.0質量%
プロキセルGXL(D) (アビシア株式会社製)	0.1質量%
イオン交換水	56.9質量%

さらに表1及び表2に記載の組成を有する各インク組成物2～12をインク1と同様に作製した。

【0125】

画像記録試料の作製

ノズル直径23 μ m、駆動周波数5kHz、ノズル数128、ノズル密度、ノズル密度90dpi（以下、dpiとは2.54cmあたりのドット数を表す）のピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度720 \times 720dpi、1滴あたりの液滴体積8plとなるように設定したオンデマンド型インクジェットプリンタにインク1をセットし、さらに記録媒体として記録媒体1をセットして、10cm \times 10cmのべた画像である画像記録試料を作製した。同様にインク1をインク2～12にかえて画像記録試料を作製した。

【0126】

同様に記録媒体を記録媒体2、3、4、普通紙としてコピー用紙であるコニカコピーペーパーNR-A80（コニカ（株）製）、コピー用紙Xerox4024（ゼロックス（株）製）を上記インクジェットプリンタにセットし、それぞれインク2～12を用いて画像記録試料を作製した。

【0127】

【表1】

インク No.	化6の 化合物	FBk1	FBk2	EG	DEG	Gly	TriEG	PG	1,2-HD	TEGBE	DEGBE	3-M-1,3-BD	2-M-1,3-PD	2-PrOH
1		1.00	3.50	20.00		5.00			10.00					
2		1.50	5.00		10.00	10.00				10.00				
3		1.00	1.00				20.00				10.00			
4		2.00	6.50			15.00						15.00		
5		1.00	5.00		5.00		10.00	10.00					10.00	
6		1.50	6.00	10.00		10.00								4.00
7		2.00	6.00		10.00		20.00							
8		2.00	7.50	10.00	10.00			10.00						
9		1.40	5.00	20.00		20.00								
10		4.00			10.00		10.00	10.00						
11			4.00	5.00	5.00	18.00		12.00						
12	3.00			25.00		15.00								

C.I.フードブラック1

C.I.フードブラック2

エチレングリコール

ジエチレングリコール

グリセリン

トリエチレングリコール

プロピレングリコール

1,2-ヘキサンジオール

トリエチレングリコール-モノ-ブチルエーテル

ジエチレングリコール-モノ-ブチルエーテル

3-メチル-1,3-ブタンジオール

2-メチル-1,3-プロパンジオール

2-プロパノール

FBk1

FBk2

EG

DEG

Gly

TriEG

PG

1,2-HD

TEGBE

DEGBE

3-M-1,3-BD

2-M-1,3-PD

2-PrOH

【0128】

【表2】

インク No.	サーフィノール 485	アデカプロロニック L62	プロキセル GXL(D)	イオン交換水	
1			0.10	60.40	本発明
2			0.20	63.30	本発明
3			0.10	67.90	本発明
4				61.50	本発明
5				59.00	本発明
6			0.10	68.40	本発明
7	1.00		0.05	60.95	本発明
8		1.20		59.30	本発明
9				53.60	本発明
10			0.15	65.85	比較例
11				56.00	比較例
12			0.10	56.90	比較例

【0129】

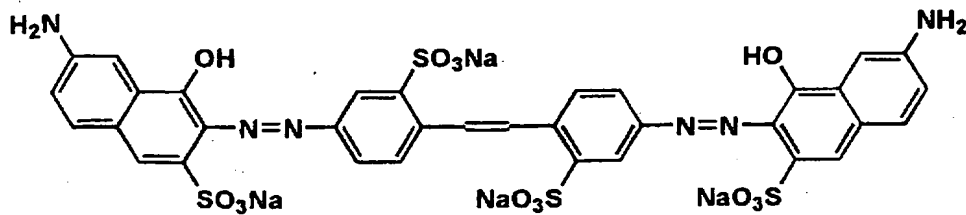
【化6】

10

20

30

40



10

【0130】

画像記録試料の画質評価

・輪郭のにじみ

得られた各画像記録試料において、印字部と非印字部の境界を目視で、下記評価基準により輪郭のにじみを評価した。

○：不規則な輪郭の滲みがみられない

×：不規則に輪郭が滲む

・色相評価

得られた各画像記録試料において、べた印字部の色相を目視で、下記評価基準により色相を評価した。

◎：ニュートラルな黒

○：やや青味の黒

△：青味の黒

画像記録試料の堅牢性評価

・耐光性評価

得られた各画像記録試料をXeフェードメーター（7万lux）にて72時間曝射したときの画像試料及び未曝射の画像サンプルのそれぞれについてX-rite 938 Spectrodensitometer（測定条件C光源）でビジュアル濃度を測定し、下記評価基準により耐光性を評価した。

30

【0131】

$$\text{残存率}(\%) = (\text{曝射試料の反射濃度}) \div (\text{未曝射試料の反射濃度})$$

○：残存率が90%以上

△：残存率が70%以上90%未満

×：残存率が70%未満

・耐オゾン評価

得られた各画像記録試料を40ppmのオゾン雰囲気下に30分投入したときの画像試料及び未投入の画像サンプルのそれぞれについてX-rite 938 Spectrodensitometer（測定条件C光源）でビジュアル濃度を測定し、下記評価基準により耐オゾン性を評価した。

40

【0132】

$$\text{残存率}(\%) = (\text{投入試料の反射濃度}) \div (\text{未投入試料の反射濃度})$$

○：残存率が85%以上

△：残存率が60%以上85%未満

×：残存率が60%未満

上記、評価方法により画質、耐光性評価を行った結果を表3及び表4に示す。

【0133】

【表3】

インク No.	記録媒体 1				記録媒体 2				記録媒体 3				記録媒体 4			
	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭の にじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭の にじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭の にじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭の にじみ
1	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
2	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
7	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
8	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
9	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	○
10	△	△	○	○	△	△	○	○	△	△	○	○	△	△	○	○
11	◎	○	△	○	◎	○	△	○	◎	○	△	○	◎	○	△	○
12	◎	×	×	○	◎	×	×	○	◎	×	×	○	◎	×	×	○

【 0 1 3 4 】

【 表 4 】

10

20

30

40

インク No.	NR-A80				Xerox4024				
	色相	耐光性	耐オゾン	輪郭のにじみ	色相	耐光性	耐オゾン	輪郭のにじみ	
1	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
2	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
3	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
4	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
5	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
6	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
7	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
8	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
9	◎	○	○	△	◎	○	○	△	本発明
10	△	△	○	△	△	△	○	△	比較例
11	◎	○	△	△	◎	○	△	△	比較例
12	◎	×	×	△	◎	×	×	△	比較例

10

20

30

40

【0135】

表3及び表4の結果から明らかなように、本発明のインクジェットインクは画質、堅牢性に優れていることがわかる。

【0136】

更に連続吐出実験においても問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクの電気-機械変換方式に対する高い適合性を確認した。

【0137】

50

次に、プリンタをセイコーエプソン製インクジェットプリンタMJ-810C（電気-機械変換方式）とし、記録媒体を記録媒体3及びコニカコピーペーパーNR-A80（コニカ（株）製）としてそれぞれインク1～12を用いて画像記録試料を作製、上記評価方法に従い画質、耐光性の評価を行った結果を表5に示す。

【0138】

【表5】

インク No.	記録媒体 3				NR-A80				
	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	
1	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
2	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
3	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
4	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
5	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
6	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
7	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
8	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
9	◎	○	○	○	◎	○	○	△	本発明
10	△	△	○	○	△	△	○	△	比較例
11	◎	○	△	○	◎	○	△	△	比較例
12	◎	×	×	○	◎	×	×	△	比較例

【0139】

表5の結果から明らかなように、本発明のインクジェットインクは画質、堅牢性に優れていることがわかる。

【0140】

更に連続吐出実験においても問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクの電気-機械変換方式に対する高い適合性を確認した。

【0141】

インク13～24の作製

下記成分を混合、十分に攪拌した後、細孔径0.45 μ mメンブランフィルターを用いてろ過してインク13を作製した。

C. I. フードブラック1

1.2質量%

10

C. I. フードブラック2

4.0質量%

グリセリン

5.0質量%

1,2-ペンタンジオール

15.0質量%

プロキセルGXL(D) (アビシア株式会社製)

0.1質量%

イオン交換水

71.4質量%

さらに、表6及び表7に記載の組成を有する各インク14～24をインク13と同様に作製した。

【0142】

【表6】

インク No.	化6の 化合物	FBk1	FBk2	EG	DEG	Gly	TriEG	PG	1,2-PD	TEGBE	DEGBE	2-M-2,4-PD	3-M-1,5-PD	2-PrOH
13		1.20	4.00			5.00			15.00					
14		1.00	4.00	6.00	4.00					8.00				
15		2.00	2.00	5.50			5.00				5.00			
16		2.20	7.00	2.40		4.80						10.00		
17		1.10	5.00		5.50		3.90					8.00		
18		2.00	6.00	5.00	5.00			5.00						2.00
19		1.80	6.00		6.00	4.00		5.00						
20		2.20	7.50	4.00	4.00	4.00		1.00						
21		1.00	4.00		10.00		8.00							
22		4.20			4.00	5.00		5.00						
23			3.50	4.00	5.00	5.00								
24	3.20			10.00		5.00								

FBk1 C.I.フードブラック1

FBk2 C.I.フードブラック2

EG エチレングリコール

DEG ジエチレングリコール

Gly グリセリン

TriEG トリエチレングリコール

PG プロピレングリコール

1,2-PD 1,2-ペンタンジオール

TEGBE トリエチレングリコール-モノ-ブチルエーテル

DEGBE ジエチレングリコール-モノ-ブチルエーテル

2-M-2,4-PD 2-メチル-2,4-ペンタンジオール

3-M-1,5-PD 3-メチル-1,5-ペンタンジオール

2-PrOH 2-プロパノール

【 0 1 4 3 】

【 表 7 】

インク No.	サーフィノール 465	アデカブルロニック L44	プロキセル GXL(0)	イオン交換水	
13			0.10	74.70	本発明
14				77.00	本発明
15				80.50	本発明
16			0.10	73.50	本発明
17			0.15	76.35	本発明
18			0.10	74.90	本発明
19	1.00		0.20	76.00	本発明
20		1.20		76.10	本発明
21				77.00	本発明
22			0.08	81.72	比較例
23			0.08	82.42	比較例
24			0.10	81.70	比較例

【0144】

プリンタをキャノン製インクジェットプリンタBJ S700（電気-熱変換方式）とし、記録媒体を記録媒体1及びコピー用紙Xerox 4024（ゼロックス（株）製）としてそれぞれインク13～24を用いて画像記録試料を作製、上記評価方法に従い画質、耐光性を評価した結果を表8に示す。

【0145】

【表8】

10

20

30

40

50

インク No.	記録媒体 1				Xerox4024				
	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	
13	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
14	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
15	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
16	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
17	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
18	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
19	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
20	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
21	◎	○	○	○	◎	○	○	△	本発明
22	△	△	○	○	△	△	○	△	比較例
23	◎	○	△	○	◎	○	△	△	比較例
24	◎	×	×	○	◎	×	×	△	比較例

【0146】

表8の結果から明らかなように、本発明のインクジェットインクは画質、堅牢性に優れていることがわかる。

【0147】

更に連続吐出実験においても問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクの電気-熱変換方式に対する高い適合性を確認した。

【0148】

10

20

30

40

50

次にプリンタをヒューレットパッカード社製インクジェットプリンタ h p c p 1 1 6 0 とし、記録媒体を記録媒体 2 及びコピー用紙 N R - A 8 0 (コニカ (株) 製) としてそれぞれインク 1 3 ~ 2 4 を用いて画像記録試料を作製、上記評価方法に従い画質、耐光性を評価した結果を表 9 に示す。

【 0 1 4 9 】

【表 9】

インク No.	記録媒体 2				NR-A80				
	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	色相	耐光性	耐オゾン性	輪郭のにじみ	
13	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
14	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
15	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
16	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
17	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
18	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
19	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
20	◎	○	○	○	◎	○	○	○	本発明
21	◎	○	○	○	◎	○	○	△	本発明
22	△	△	○	○	△	△	○	△	比較例
23	◎	○	△	○	◎	○	△	△	比較例
24	◎	×	×	○	◎	×	×	△	比較例

【 0 1 5 0 】

表 9 の結果から明らかなように、本発明のインクジェットインクは画質、耐光性に優れていることがわかる。

【 0 1 5 1 】

更に連続吐出実験においても問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクの電気-熱変換方式に対する高い適合性を確認した。

【 0 1 5 2 】

【発明の効果】

本発明により、画像の堅牢性に優れ、普通紙においてもにじみのないインクジェットインク及びインクジェット記録方法を提供することができた。